



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06184533 A**

(43) Date of publication of application: **05.07.94**

(51) Int. Cl.

**C09K 11/08**  
**C09K 11/56**  
**C23C 16/30**

(21) Application number: **04356790**

(22) Date of filing: 21.12.92

(71) Applicant: **MITSUBISHI CABLE IND LTD**

(72) Inventor: **BABA TOSHIYUKI**  
**KUZUSHITA HIROKAZU**  
**IWAMOTO KENICHI**

#### (54) PRODUCTION OF COATED STIMULABLE PHOSPHOR

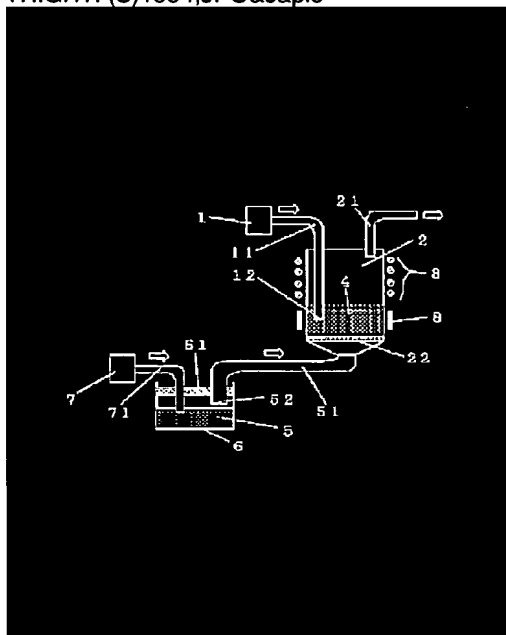
stimulable phosphor.

**COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a coated stimuable phosphor excellent in luminance, emission life, and their persistence by converting a feed gas and/or a reaction gas into a plasma and feeding it onto a phosphor powder to form a coating film on the powder.

**CONSTITUTION:** While the inside of a reaction pipe 2 is kept at a vacuum of 0.05-5Torr through an exhaust pipe 21, a reaction gas (e.g. oxygen) is fed into the reaction pipe 2 through a feed pipe 11. The gas is converted into a plasma when it passes through a region where a high-frequency coil 3 is arranged, and then fed through an open end 12 onto a phosphor powder 4. Separately, a carrier gas (e.g. Ar) is introduced into a raw material liq. (e.g. a metal hydride) 6 and is fed together with a vaporized raw material through a feed pipe 51 and a filter 22 onto the powder 4. Thus is carried out a plasma CVD wherein a free radical or plasma generated in the plasma formation decomposes the raw material gas and reacts with it on the powder, forming a coating film on the powder and giving a coated



1079211 KAK 10 3045 2147

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184533

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08	G	9159-4H		
11/56	C P C	9159-4H		
C 2 3 C 16/30		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-356790

(22)出願日 平成4年(1992)12月21日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 馬場 俊之

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 葛下 弘和

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線  
工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 岩本 謙一

大阪府羽曳野市西浦1丁目10番7号

(74)代理人 弁理士 藤本 勉

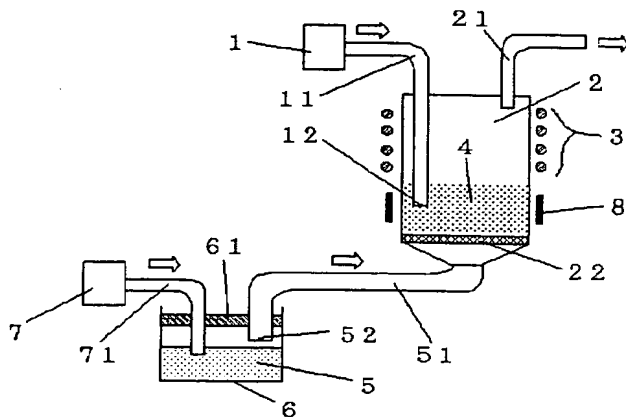
(54)【発明の名称】 被覆蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 蛍光体自体の熱劣化やプラズマによる損傷を防止しつつコーティング膜を形成できて輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れる被覆蛍光体を得ること。

【構成】 原料ガス及び反応ガスを用いて蛍光体粉末上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するにあたり、プラズマCVD方式で原料ガス又は／及び反応ガスをプラズマ化したのちそれを蛍光体粉末上に供給してコーティング膜を形成する被覆蛍光体の製造方法。

【効果】 種々の目的に応じた多種類のコーティング膜を付与できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガス及び反応ガスを用いて蛍光体粉末上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するにあたり、プラズマCVD方式で原料ガス又は／及び反応ガスをプラズマ化したのちそれを蛍光体粉末上に供給してコーティング膜を形成することを特徴とする被覆蛍光体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、蛍光体の劣化を防止した被覆蛍光体の製造方法に関し、得られた被覆蛍光体は輝度や発光寿命、その維持性に優れて照明装置や表示装置等の発光型装置などに好ましく用いうる。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、蛍光ランプやEL発光体等の照明装置、電子装置用観察スクリーン等の表示装置などにおける発光部の形成に用いる蛍光体は、水分で劣化して発光力や輝度が低下することから保護膜で被覆する対策が採られており、かかる被覆蛍光体の製造方法として熱CVD方式やゾル・ゲル方式でコーティング膜を形成する方法が知られていた（特開昭61-23678号公報）。

【0003】 しかしながら、コーティング膜形成時の加熱反応で蛍光体自体が熱劣化し、コーティング膜で被覆する前よりも輝度低下等の劣化速度が速くなって寿命がより短縮化される致命的な問題点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記に鑑みて本発明者らは、原料ガスと反応ガスを蛍光体と共にプラズマ形成雰囲気下に配置してプラズマ化しコーティング膜を形成する方法を試みた。かかるプラズマCVD方式は加熱反応を要しないので蛍光体自体の熱劣化を回避できる。しかしながらこの場合にも、輝度低下等の劣化速度が速くなり寿命がより短縮化される問題のあることが判明した。従って本発明は、蛍光体自体の劣化等を防止しつつコーティング膜を形成できて輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れる被覆蛍光体を得られる製造方法の開発を課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、原料ガス及び反応ガスを用いて蛍光体粉末上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するにあたり、プラズマCVD方式で原料ガス又は／及び反応ガスをプラズマ化したのちそれを蛍光体粉末上に供給してコーティング膜を形成することを特徴とする被覆蛍光体の製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【作用】 プラズマCVD方式で原料ガス等を予めプラズマ化して蛍光体粉末上に供給する上記の方法により、蛍光体自体の劣化等を防止できて輝度低下等の劣化速度が

向上して寿命が短縮化することを回避でき、輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れる被覆蛍光体を得ることができる。これは、プラズマCVD方式により蛍光体自体の熱劣化を防止できることに加えて、原料ガス等を予めプラズマ化して蛍光体粉末上に供給することで蛍光体自体がプラズマ形成雰囲気に曝されることを回避でき、それによる蛍光体自体の損傷や劣化も防止できることによるものと考えられる。

## 【0007】

10 【実施例】 本発明の製造方法は、原料ガス及び反応ガスを用いて蛍光体粉末上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成して被覆蛍光体を得るものであり、その場合に原料ガス又は／及び反応ガスをプラズマCVD方式により予めプラズマ化してそれを蛍光体粉末上に供給してコーティング膜を形成するものである。

【0008】 図1に本発明の実施に用いる装置を例示した。この装置は、反応ガス及び原料ガスの供給系と密閉型の反応管2を有してなる。反応ガスの供給系はポンプ1と供給管11からなり、反応管2は減圧ポンプ（図示せず）に連通する排気管21を有して減圧雰囲気の形成と共に、反応管内のガスを排気できるようになっている。

【0009】 反応管2の外周には、反応管内部における供給管11に対応させて高周波コイル3が配置されており、その配置はかかる高周波コイルの配置域からなるプラズマ形成雰囲気の域外に蛍光体粉末を位置させようように部分的なものとされている。なお供給管11の開口末端12は、高周波コイル3の配置域を通過してその域外に配置される蛍光体粉末4の配置部分に達している。

30 【0010】 原料ガスの供給系は、原料液5の貯蔵容器6と供給管51からなり、供給管51はその一端52が貯蔵容器の密閉蓋61の内部に開口すると共に、他端がフィルター22を介して反応管2の底部に連通している。前記フィルター22は、その上に蛍光体の粉末4を保持するためのものである。

【0011】 原料ガスはキャリアガスを介し移送され、キャリアガスの供給系はポンプ7と供給管71からなる。キャリアガスは、かかる供給系を介して貯蔵容器6の原料液中に供給される。なお反応管2の外周における高周波コイル3の配置域の下部にはヒーター8が設けられており、必要に応じて蛍光体粉末4等を加熱できるようにしている。

40 【0012】 前記装置による本発明の実施は、排気管21を介し反応管2内を0.05～5 Torr程度の真空中に維持しつつ供給管11等を介し反応ガスを反応管内に供給し、高周波コイル3の配置域を通過する際にそれをプラズマ化して開口末端12より蛍光体粉末4の上に供給する。

50 【0013】 一方、供給管71等を介し原料液6の内部にキャリアガスを供給し気化した原料ガスと共に供給管

51、フィルター22を介して蛍光体粉末4の上に供給する。これにより蛍光体粉末上で、反応ガスのプラズマ処理で生成したラジカルないしプラズマが原料ガスを分解しつつ反応するプラズマCVD方式が達成されてコーティング膜が形成され、蛍光体粉末が被覆される。

【0014】本発明においてコーティング膜の形成に際しては、蛍光体粉末4を浮遊させて流動層化することが個々の蛍光体粉末の全表面に均一厚のコーティング膜を安定に形成する点より好ましい。蛍光体粉末4の流動層化は、原料ガス等の供給圧を介して行う方式などの適宜な方式で行ってよく、必要に応じ攪拌羽根等の適宜な攪拌手段を併用して蛍光体粉末の流動状態の良好化をはかることもできる。

【0015】また緻密なコーティング膜を形成する点よりは、前記図例のヒーター8を介するなどして蛍光体粉末4を加熱することが好ましい。その加熱処理では蛍光体粉末の熱劣化を防止する必要がある、従って蛍光体粉末が熱劣化する温度以下の適宜な温度で加熱処理してよいが、一般には300℃以下の温度で行われる。

【0016】本発明は、原料ガス及び反応ガスを用いて少なくともその一方をプラズマ化するプラズマCVD方式を利用して蛍光体粉末上に原料ガスの分解反応物からなるコーティング膜を形成するものであるが、形成するコーティング膜については蛍光体粉末の使用目的等に応じて適宜に決定することができる。

【0017】従ってコーティング膜を形成するための原料、反応ガスとしては、プラズマCVD方式によるガス状態の原料及び反応ガスの一方又は双方のプラズマ化を介して原料ガスの分解反応物を形成できる適宜な形態のものを用いる。特に原料については、上記実施例の如き液体のほか固体、気体のいずれの形態でも用いる。なお固体、液体からなる原料の場合、加熱処理や減圧処理等の適宜な方式でガス化して原料ガスを形成してよい。

【0018】原料ないし原料ガスの一般的な形態としては、例えば金属等のコーティング膜形成成分の水素化合物、ハロゲン化合物、アセチルアセトネート化合物、アルコキシド化合物、アルキル化合物などがあげられる。また反応ガスとしては、酸素ガス、アンモニアガスなどのコーティング膜形成成分、ないしかかる成分の含有物が用いられる。

【0019】本発明においては、原料ガス、反応ガスのキャリアとして必要に応じキャリアガスが用いられる。特に蛍光体粉末を流動層化する場合にはキャリアガスの併用が好ましい。キャリアガスとしては、例えばアルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、それらの混合ガスなどの反応に関与しにくい適宜なガスを用いてよい。

【0020】前記の如く形成するコーティング膜の種類は任意であるが、輝度の向上に有効なものとしては高誘電体からなるコーティング膜などがあげられ、蛍光体の

水分劣化防止による長寿命化に有効なものとしては水分遮断性のコーティング膜などがあげられる。

【0021】前記の高誘電体からなるコーティング膜の例としては、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、PZT ( $PbZrO_3$ と $PbTiO_3$ の固溶体)、PLZT (PZTのLa添加物)、 $SrTiO_3$ などの高誘電率で透光性の金属酸化物系化合物などからなるものがあげられる。

【0022】水分遮断性のコーティング膜の例としては、 $SiO_2$ 、誘電率を高めた $TiO_2-SiO_2$ 、 $ZrO_2-SiO_2$ の如きガラス系化合物や、アルミナ、窒化珪素などの水分が透過しにくいセラミックの如き透光性の非晶質体などからなるものがあげられる。

【0023】本発明においては1層又は2層以上のコーティング膜からなる被覆構造とすることができる。またコーティング膜は、2種以上の化合物が混合してなる複合層や傾斜機能層などとして形成することもできる。

【0024】特に高誘電体層と水分遮断層を含むコーティング膜構造は、低電圧で高電界を形成できて蛍光体を高輝度に発光させることができ、かつ蛍光体の発光特性を低下させることなく耐水性を付与できて発光特性が低下しにくい被覆蛍光体とすることができる。

【0025】図2、図3に本発明による被覆蛍光体を例示した。4が蛍光体粉末、41、42が別種のコーティング膜である。各コーティング膜の厚さは適宜に決定してよいが、一般には30μm以下、就中10nm~1μm程度とされる。なお水分遮断層を含む2層以上のコーティング膜を設ける場合、水分遮断層は外側に設けることが長寿命化等の点より有利である。

【0026】なお本発明による被覆対象の蛍光体粉末については特に限定はない。一般には、硫化亜鉛や硫化カドミウム亜鉛を銅、マンガン、アルミニウム、銀、塩素、ホウ素などで活性化したものや、希土類賦活酸化イットリウム等の酸化物が用いられる。蛍光体粉末の粒径についても任意であるが、一般には平均粒径に基づき1μm以上、就中5~50μmが好ましい。

【0027】実施例1

図1に示した装置を用い、反応促進のため250℃に維持した反応管内のガラスフィルター上に平均粒径20μmのZnSを20g保持し、貯蔵容器に原料液として $Si(C_2H_5)_4$ を入れてそれにヘリウムガスを73cc/分の速度で供給しつつ発生した原料ガスと共にZnS部に供給して流動層とし、一方、反応ガスに酸素ガスをを用いてそれを150cc/分の速度で供給しつつ高周波コイル域に50Wの条件で13.56MHzの高周波を印加して酸素ガスをプラズマ化し、発生した酸素ラジカル、ないし酸素プラズマを流動層化したZnS部に供給する操作を2時間続けて被覆ZnSを得た。得られた被覆ZnSにおけるコーティング膜は、厚さ0.2μmの $SiO_2$ 層からなるものであった。

## 【0028】比較例

高周波コイル域からなるプラズマ形成雰囲気ガラスフィルターを介してZnSを保持し、それにヘリウムガスを介しSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ガスを供給して流動層としつつ酸素ガスを供給し、高周波コイル域に13.56MHzの高周波を印加してZnSの存在下にSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>ガスと酸素ガスをプラズマ化したほかは実施例1に準じて厚さ0.2μmのSiO<sub>2</sub>コーティング膜を有する被覆ZnSを得た。

## 【0029】評価試験

厚さ50μmのポリエステルフィルムからなるベース基板の片面に、銀粉含有の樹脂ペーストを部分塗布して幅2mmの集電帯を形成後、ITOを分散含有させたフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液からなる透明導電塗料を塗布して厚さ約5μmの透明電極層(700Ω/□)を形成し、その上にリード電極を付設後、実施例1又は比較例で得た被覆蛍光体を分散含有するフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液を塗布して厚さ約50μmの発光層を形成した。

【0030】他方、前記と同じ材質のベース基板の片面に銀粉含有の導電性塗料を塗布して厚さ約5μmの背面電極層を形成してリード電極を付設し、前記で得たベース基板と共にその層付設側を内側にして、チタン酸バリウム含有のフッ化ビニリデン系共重合体の酢酸セロソルブ溶液からなる厚さ約30μmの塗布層(絶縁層を兼ねる接着層)を介して接着し、その接合体の上下に厚さ100μmのポリ塩化ビニリデンフィルムを配置し、その

周縁を接着して密封構造とし、EL発光体を得た。

【0031】前記のEL発光体の輝度(駆動電圧:100V)を測定後、それを40℃、90%RHの雰囲気下、かつ100V、400Hzによる駆動状態下に100時間放置したのち再び輝度を測定して輝度の維持率(初期の輝度を100とした場合の相対輝度)を調べた。前記の結果、初期輝度は実施例1の場合100nt、比較例の場合85ntで、輝度の維持率は実施例1の場合95%、比較例の場合60%であった。

## 10 【0032】

【発明の効果】本発明によれば、蛍光体自体の熱劣化やプラズマによる損傷を防止できて輝度や発光寿命、ないしその維持性に優れる被覆蛍光体を得ることができる。また種々の目的に応じた多種類のコーティング膜を付与することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】製造装置の説明図。

【図2】被覆蛍光体の拡大断面図。

【図3】他の被覆蛍光体の拡大断面図。

## 20 【符号の説明】

2 : 反応管

11 : 反応ガスの供給管

3 : 高周波コイル

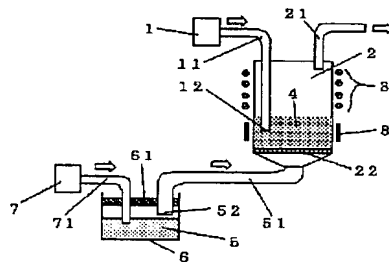
4 : 蛍光体粉末

41, 42 : コーティング膜

5 : 原料液

51 : 原料ガスの供給管

【図1】



【図2】



【図3】





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06267697 A**(43) Date of publication of application: **22.09.94**

(51) Int. Cl. **H05H 1/46**  
**B01J 2/00**  
**C23C 16/50**  
**// C09K 11/08**  
**C09K 11/56**  
**C09K 11/78**

(21) Application number: **05082804**(22) Date of filing: **16.03.93**(71) Applicant: **MITSUBISHI CABLE IND  
LTDHIRANO KOUON KK**

(72) Inventor: **BABA TOSHIYUKI  
KUZUSHITA HIROKAZU  
IWAMOTO KENICHI  
SASAKI TAKASHI**

(54) **GENERATING METHOD FOR PLASMA AND ITS  
DEVICE AND MANUFACTURE OF COATING  
POWDER**

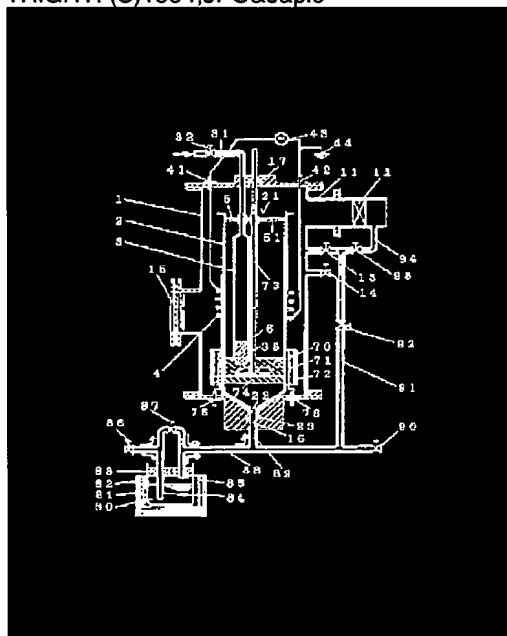
reaction tube 2 to prevent powder scattering and to reduce a load to a filter 51.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To stably generate plasma in a partition wall in an encircled region and to eliminate the need for a vacuum seal to air in a reaction tube by forming a pressure reducing atmosphere through a double structure-exterior wall and by reducing pressure in the encircled region therein.

**CONSTITUTION:** A vacuum container 1 is provided with a double-structure exterior wall housing a reaction tube 2 therein to form a vacuum seal state to air. The container 1 shields an electromagnetic wave with a conductive material. Thus, a separate high-frequency shielding means is not required. A gas is supplied to an open type encircled region formed by the reaction tube 2 through a partition wall comprising a gas supply tube 3 while forming a vacuum atmosphere therein through the container 1. A high frequency is provided to the gas from a high-frequency input part 4 to generate plasma in the supply tube 3. Pressure in the container 1 is reduced from an exhaust tube 1 through a valve 12. Exhaust is made from a bypass valve 13 while controlling the difference between upper and lower pressure in the



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**